

SELECTIVE PLATING METHOD

Patent Number: JP60149783
Publication date: 1985-08-07
Inventor(s): INOUE KIYOSHI
Applicant(s): INOUE JAPAX KENKYUSHO KK
Requested Patent: ☐ JP60149783
Application Number: JP19840006117 19840117
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/14
EC Classification:
Equivalents: JP1832937C, JP5034428B

Abstract

PURPOSE: To form patternwise plating on the surface of a substrate by electroless plating by applying a laser beam to the surface of the electrically conductive substrate so as to draw a prescribed activated pattern, immersing the substrate in a PdCl₂ soln. to form depositing nuclei, and immersing it in an electroless plating soln.

CONSTITUTION: While moving an XY table 2 with an NC device 1, a laser beam 8 from a laser device 6 is applied to the surface of a substrate 3 attached to the table 2 to draw a prescribed activated line pattern by heating. The substrate 3 is immersed in a PdCl₂ soln. 5 to form depositing nuclei 9 of Pd on the pattern. The substrate 3 is washed and immersed in an electroless Ni or Cu plating soln. 11 to deposit Ni or Cu 14 on the nuclei 9 on the pattern by electroless plating.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-149783

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月7日

C 23 C 18/14

7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 選択的メッキ方法

⑮ 特 願 昭59-6117

⑯ 出 願 昭59(1984)1月17日

⑰ 発 明 者 井 上 深 東京都世田谷区上用賀3丁目16番8号

⑱ 出 願 人 株式会社井上ジャパックス研究所 横浜市緑区長津田町字道正5289番地

⑲ 代 理 人 弁理士 若田 勝一

明 細 書

発明の名称

選択的メッキ方法

特許請求の範囲

(1) 被メッキ対象物である絶縁性基板の表面にエネルギー・ビームを照射し、このエネルギー・ビームの照射を基板表面の所定部分に行なった後、化学メッキの際に析出核となる物質を化合物の状態で含有する流体を上記絶縁性基板の表面に接触させ、前記基板を洗浄して残存する前記流体を除去し、次いで前記エネルギー・ビームの照射面を所定の化学メッキ液と接触させて前記被着物質部分に化学メッキにより金属を析出させることを特徴とする選択的メッキ方法。

(2) 前記エネルギー・ビームがレーザ・ビームである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(3) 前記化学メッキの際に析出核となる物質がパラジウムで、該物質の化合物が塩化パラジウムである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方

法。

(4) 前記化学メッキの際に析出核となる物質を化合物の状態で含有する物質が、前記化合物を溶解含有する水溶液である特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(5) 前記流体がペースト状物である特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(6) 前記流体の基板表面への接触が、前記流体を基板表面に沿って層状に流すことにより行なわれる特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(7) 前記流体の基板表面への接触が、前記流体を基板表面へ層状に塗着することによって行なわれる特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(8) 前記流体の基板表面への接触が、前記流体を基板表面へ噴霧することによって行なわれる特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(9) 前記基板表面に前記流体を接触させる際に、超音波により基板を振動させる特許請求の範囲第

1項記載の選択的メッキ方法。

(10)前記絶縁性基板が長尺帯状板から成り、前記メッキが長さ方向に順次行なわれるものである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(11)前記絶縁性基板が合成樹脂である特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(12)前記絶縁性基板が磁器である特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(13)前記化学メッキがニッケル・メッキである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(14)前記化学メッキが銅メッキである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(15)前記エネルギー・ビームの基板表面の所定部分への照射が、ビームと基板との相対的な数値制御移動により行なわれるものである特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

(16)前記化学メッキにより金属を析出させた基板をさらに電気メッキする特許請求の範囲第1項記載の選択的メッキ方法。

発明の詳細な説明

のNiラインメッキを形成するのに、アルゴン・レーザを集束して直径 20μ のビームとし、スポットでの強度を $2 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ としてNi蒸着陰極と陽極との間に1.5Vの直流メッキ電位を印加した場合、陰極に対する実効露光時間を20ミリ秒とすることが必要で、光源のメッキライン進路速度は 1 mm/sec ($\approx 60 \text{ mm/min}$) というものである。そしてこのことは、上記レーザに於てビーム・スポットの直径を上記の半分以下としてスポットでの電力強度を4倍にし、機械的チョップによりパルス化した0.3ミリ秒の光パルスを繰り返し照射しつつ上述と同一の条件でメッキした場合、厚さ 6μ で直径 30μ のメッキ・スポットを造るのに1秒を要することからも明らかのように高速とは言い難く、寧ろ低速度であり、上記先行技術文献が適用分野として挙げるICやLSI等の各種電子デバイス及びプリント基板等には、特別な場合等以外には到底適用できないものであった。

また、特開昭55-148,757号公報には、非感光性

本発明は、合成樹脂基板やシリコンその他の磁器基板、或いは金属酸化物等の如き半導電性乃至は絶縁性等の不良導電性体の表面、マスキング等を施すことなく部分的又は選択的にメッキして、種々の複雑かつ微細な金属析出パターンを製作する方法、特に製作速度及び能率を向上させた製作方法に関する。

斯種のメッキ方法として電気メッキを用いたものに、例えば特開昭55-148,757号公報に記載された選択的電気メッキ法がある。この公報によれば、電解物質中に陰極を設け、上記電解物質中に上記陰極から離して陽極を設け、上記陰極の表面の選択的にメッキすべき領域を加熱するためにエネルギー・ビーム（レーザ等の電磁放射線）を上記領域に当て、上記陽極との間に電圧を印加し、上記ビーム・スポットに所定メッキ・パターンを描かせるようにビーム・スポットと陰極とを相対的に移動させつつメッキをすると言う先行技術が開示されている。しかしながらこの先行技術によれば、0.2乃至 0.4μ の厚さを有する幅 10μ

のメッキ浴を準備する工程、該メッキ浴に被メッキ対象物を接触させる工程、該接触面を局部的に加熱してメッキを促進するに十分な強度のエネルギー・ビーム（レーザ等の電磁放射線）を上記接触面に当てる工程とを有し、上記ビーム・スポットに所定メッキ・パターンを描かせるようにビーム・スポットと被メッキ対象物とを相対的に移動させつつ選択的にメッキ（電気を用いない無電解又は化学メッキ）をすると言う先行技術が開示されている。そして、この先行技術のメッキ法によれば、Niを蒸着した被メッキ対象物に対してのメッキ速度を、前記第1の先行技術の条件（メッキ厚さ $0.2 \sim 0.4\mu$ 、メッキ幅 10μ ）により換算すると、メッキ速度は大凡 $0.5 \sim 3.6 \text{ mm/sec}$ ($\approx 30 \sim 216 \text{ mm/min}$) であって、上記第1の先行技術のものより倍程度速い条件の場合があると言うに過ぎず、目的とする集積回路等への適用は矢張り特別な場合等以外は、メッキ速度が低速なため適用不可と思惟される。

また、各種の電子デバイスやプリント板等の基

板は、通常、絶縁体乃至は半導体であるから、金属導電性表面領域内に所定パターン等の選択メッキを行なうものである上記第1及び第2の先行技術文献に記載のものは、本発明に於ける被メッキ対象物の基板には何等かの工夫なしには適用できず、上記先行技術に記載の選択メッキ後に、該メッキがされなかったNi蒸着膜部分を、好ましくは選択的に除去する処置等を行なうれば、絶縁性基板上に金属又は合金の導電性のパターンを有するものを製作することができない。

本発明はかかる点に鑑みて提案されたものであり、高速メッキが可能となり、かつ絶縁性基板に対するメッキが行なえる選択的メッキ方法を提供することを目的とする。

この目的を達成するため、本発明においては、基板表面にエネルギー・スポットを所定のパターンで照射することにより照射部分を活性化させ、その後化学メッキの際析出核となる物質を含む流体を該基板表面に接触させ、次に化学メッキ液と接触させて化学メッキを行なうことにより、所定パ

ターンの選択的化学メッキがマスク等を行なうことなく高速で行なえるようにしたことを特徴とするものである。

本発明において、上記析出核となる物質としては、パラジウムや錫等が用いられ、これらの塩化物等の化合物が液体あるいはペースト状の流体中に含有されて使用される。また、上記化学メッキを行なう物質は一般的にはニッケル、銅、金等である。すなわち本発明は、化学メッキを行なうものであるが、化学メッキの金属析出の段階でエネルギー・ビームを用いるのではなく、化学メッキの前処理の前の段階でエネルギー・ビームを用い、エネルギー・ビームの照射により、化学メッキの際の析出核の被着形成を析出効率良く、かつ所定パターン形成と共に高速で行なわれるようにしたことにより、爾後は所定パターンの析出核に対して一度に化学メッキにより金属析出をさせれば良いのであるから、全体として化学メッキによる選択的メッキが高速で行なわれるようになったものである。

以下本発明の詳細を第1図に示す実施例により説明する。第1図(A)に示すように、NC装置1により位置制御されるXYテーブル2に選択的メッキを施すべき基板3をセットする。なお、該基板3は、例えば第2図(A)に示すように、ガラス纖維3Aの表面をエポキシ樹脂3Bによりコーティングしたものであり、セットの前に中性洗剤で洗浄し、水で中性洗剤を良く洗い落とし、その後電気炉並びに天火で乾燥させたものである。該基板3の表面に対して、変調器を含むレーザ装置6より凸レンズ7により直径1mmに集束させた $1.5 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ のレーザ・ビーム8を、好ましくは減圧若しくは真空中、又は清浄気体中で照射することにより、基板3の表面にNC装置1により発生される数値に基づく線幅1mmの活性化した所定の画線を描く。

ここでレーザ・ビームを含むエネルギー・ビームによる活性化について説明すると、エネルギー・ビームを合成樹脂等の高分子、酸化物等のセラミックス、金属等の表面に局部的に照射すると、

照射された部分に温度上昇を生じ、或いは表面の吸着物(薄い分子層の酸化物、水、塵芥、油脂等)が飛び出し、エネルギー的或いは化学的に清浄な表面が出現する。固体の物質におけるこの清浄化された最外面の表面原子は前記吸着物で覆われた部分に比較して電子構造的に極めて不安定ないわば「尻丸出し」の状態にあると言って良く、この状態を解消しようとして分子、原子をくっつけたいと常に指向する一種の興奮状態を形成しており、エネルギー的に表面下の原子に比較して高い状態にある。このような局部的に活性な状態を、エネルギー・ビームの照射によって希望する場所に形成する訳である。第2図(A)はレーザ・ビーム8の照射によって基板3の表面に活性点3aが形成される状態を示している。

なお、前述のような活性点(線)は、活性度は上記のもの程高くはないものの、例えばダイヤモンド等による基板3の表面層の削り取りによっても露出形成できるもので、必要に応じて本発明を適用できるものである。

このようにして活性点3aないしはその連続でなる線を形成した後、第1図(B)に示すように、ただちに基板3を活性化処理槽4内に入れて塩化パラジウム溶液5に浸漬する。第2図(B)(C)は塩化パラジウム溶液5の存在下で基板3の表面の凹状の活性点3aにパラジウムによる析出核9が形成される様子を示している。

ここで使用した塩化パラジウム溶液5としては下記の組成のものを使用した。

PdCl ₂	0.25~12.5g/l
36% HCl	2.5~125ml/l
C ₂ H ₅ O ₂	0~200ml/l
C ₂ H ₅ OH	ベース

なお、上記HClはPdCl₂をエタノール(C₂H₅OH)に溶解させるために、また、グリセリン(C₃H₈O₃)は溶液の粘性を高め、溶液5が基板3に湿潤する効果を持たせるためにそれぞれ添加したものであり、ベースとしてエタノールを用いたのは、これが上記エポキシ樹脂でコーティングした基板3をエッチングする効果を

持ち、また蒸発熱が小さいため、レーザ・パワーを小さくする効果を合わせ持つからである。なお、溶液5は、必要に応じ、例えば約50~60℃前後に加熱しておいて塩化パラジウムの還元による活性点3aへの析出が円滑迅速に行なわれるようにするのが良く、又上記ベースとしては、この他にアセトンや水等を用いることができる。

上記のようにして析出核9を形成させた後、第1図(C)に示すようにノズル10から10%塩酸水溶液を基板3の表面に流下させて付着している塩化パラジウム溶液を洗い流し、次いで水で塩酸溶液を洗い流した後、第1図(D)に示すように該基板3を銅あるいはニッケルの無電解メッキ溶液11中に浸漬して無電解メッキ(化学メッキ)を行なう。この無電解メッキにおいては、第2図(D)に示すように、上記パラジウムでなる析出核9上に銅またはニッケル14が析出することになる。

ここで、本実施例において無電解メッキに使用した銅メッキ液は水中に下記の量の物質を含むも

のである。

硫酸銅	7g/l
ロッシェル塩	20g/l
炭酸ナトリウム	2g/l
水酸化ナトリウム	5g/l
ホルムアルデヒド40%水溶液	25ml/l

また、ニッケルメッキ液としては下記の組成のものを使用した。

塩化ニッケル	45g/l
次亜リン酸ナトリウム	11g/l
クエン酸ナトリウム	100g/l
塩化アンモニウム	50g/l

その後、第1図(E)に示すように、ノズル12により基板3に水を流下させて洗浄し、メッキ厚がさらに必要な場合には第1図(F)のように電気メッキ液13中に基板3を浸漬して電気メッキを行なう。この電気メッキは化学メッキと同じ金属のみならず、例えば銀や金等のような異なる金属について行なってもよい。

上述のようにレーザ・ビームを用いてパラジウ

ム析出の活性点(線)3a形成の前処理を行なった場合、約180m/min(3.0m/sec)以下のビーム走査速度であれば、爾後の処理(第1図B)でパラジウムを析出させることができた。基板3にパラジウムによるパターンを描いた後は、無電解メッキによるメッキであるが、これは能率アップの上で問題となることはない。なぜならば、この無電解メッキは析出核を寄り所として高速に進行する上、多数の基板3をメッキ槽に浸漬しておくことによってメッキを進行させることができるからである。

ここで、上記パラジウム溶液の代わりに、硝酸アンモニウムおよび亜硝酸ナトリウムを含むアンモニウム水中にPd(NH₃)₂(NO₂)₂を0.04M含有させたPH8.5、45℃の溶液を用いた場合にもほぼ同様の結果を得た。

また、別の実施例として、出力ビームの直径が0.6cm、出力10W、波長10.6μmのCO₂レーザを用い、パラジウム溶液5として、水中に0.1%の塩化パラジウムと0.3%の塩化水素

とを加えた溶液を使用し、基板3の表面に0.1～1mmの液層ができるように、第3図に示すように流出口15から塩化パラジウム溶液5を1cc/secの流量で流してパラジウムの析出を行なわせた場合、36cm/min以下のビーム走査速度であればパラジウム析出を行なわせることが可能であった。従って、1分間にパラジウムを析出できる面積は、

$$0.6 \times 36 = 21.6 \text{ cm}^2 / \text{min}$$

となる。ここでビームを0.06cm(0.6mm)に縮めたとすれば、

$$21.6 \div 0.06 = 360 \text{ cm} / \text{min}$$

の走査速度を実現することが可能である。同じビーム直径でレーザ出力を10倍、即ち100Wとすると、走査速度はレーザ出力に比例する関係から、走査速度も最大で10倍、すなわち3600cm/min(36m/min)となり、秒速に換算すると約0.6m/secとなる。なお上記走査速度は前記塩化パラジウム溶液の温度や供給量にも比例する。

第7図は本発明の他の実施例であり、本実施例は、基板20として、帯状をなす可撓性を有する合成樹脂材を用いるか、帯状基材に基板を貼り付けることにより、連続処理ができるようにしたものである。第7図において、供給リール21から繰り出される適宜の洗浄処理が為されている基板20は、NC装置1の相対位置制御によりレーザ装置6によるレーザ・ビーム8の照射を受け、その後活性化処理槽22内のローラ23にガイドされ、パラジウム化合物溶液5に浸漬されることにより、上記したように予め決められたパターンで表面に金属パラジウムにより画線される。

その後槽外のガイドローラ24、25間でノズル26から噴出する水により水洗し、次にガイドローラ27、28でガイドして化学メッキ槽29中のニッケルや銅の無電解メッキ液11に浸漬して無電解メッキを行なわせる。この場合イオン制御槽30と化学メッキ槽29との間でメッキ液11を循環させ、ニッケルあるいは銅イオンの濃度が一定になるように陽極にニッケルあるいは銅3

上記実施例においては、塩化パラジウム溶液を基板に対して浸漬あるいは流下することにより供給するようにしたが、第4図に示すようにノズル15'から噴霧させるようにしてもよく、また上記流体は液体ではなくペースト状をなすものであっても良く、その場合には第5図に示すようにペースト状のパラジウム化合物を含む流体5をホッパー16から塗布用ローラ17を介して基板3の表面に塗布する等の塗布機構が採用できる。

第6図は本発明の他の実施例であり、本実施例は、上記パラジウム等の析出を促進するために、超音波発生装置18から基板3に対して例えば10～50kHzの超音波を当てながら上記溶液5を基板表面に接触させるものであり、本実施例によれば、第1図の実施例と同様の溶液5の組成、供給量、レーザ・ビーム強度等の条件下で約2倍の析出速度を得ることができた。また、超音波を基板3に当てることにより、レーザ・ビーム出力を1/2にしても同じ析出速度を得ることができた。

1を接続して電解する。次に槽外のガイドローラ32、33間でノズル26から噴出する水により水洗し、次にガイドローラ34、35でガイドして電解メッキ槽36中のニッケルや銅、金銀等の電気メッキ液13に浸漬し、接触ローラ37を介して析出金属を陰極に接続して電気メッキを行なわせる。次にガイドローラ38を介して引上げた部分でノズル39等から噴出する温風等により乾燥させた後に巻取りリール40に巻取る等の手段によりまとめる。

なお、本実施例で用いた活性化処理用の溶液は、塩化パラジウム溶液の場合には、

KCl	3.3g
PdCl ₂	2g
36% HCl	25ml
を水1Lに溶解したものを用いた。またこの他に、塩化銅の溶液を用い、この場合には、	
SnCl ₂ ・H ₂ O	25.2g
KCl ₂	2.5g
36% HCl	25ml

を水1.2に溶解したものを用いた。また、活性化処理の場合に、増感剤として $AgNO_3$ を1.5g加えた所、約20%析出速度を上げることができた。

また、上記無電解メッキ液としては、ニッケルを含むものとしては、

クエン酸ナトリウム	0.2 M
ホウ酸	0.5 M
次亜鉛酸ナトリウム	0.2 M
硫酸ニッケル	0.1 M

を含むPH8.70℃の溶液を用い、銅を含むものとしては、

ホルムアルデヒド	0.3 M
硫酸銅	0.1 M

を含むPH11.25℃の溶液を用いた。

上記のような連続処理とすれば、自動的に作業を行なう事ができ、省力化が容易となる。

本発明を実施する場合、基板3.2.0としては、ABS、ポリプロピレン、エポキシ、ポリエステル、フェノール、ポリフェニレンオキsid、

ポリビニル、ウレタン、アクリル等の合成樹脂やシリコン、ガラス、アルミナ等の磁器等を用いることができる。また、エネルギー・ビームとしては、100 MHz以上の電磁波を用いることができる。

以上述べたように、本発明によれば、化学メッキの金属析出の段階でエネルギー・ビームを用いるのではなく、パラジウム等の化学メッキ析出核の形成の前処理の段階でエネルギー・ビームを用いるようにしたので、活性化処理に用いられるパラジウム等の析出が所定パターン等の選択メッキの模様形成に能率良く行なわれ、また析出核によって化学メッキが高速で行なわれるので、全体工程として絶縁性基板に対して選択的メッキを高速で行なうことができる。また、本発明によれば、化学メッキ用の核析出溶液及び金属析出用無電解メッキ液の使用損耗量が、所定パターン等の選択的メッキ量に対応するものであるから無駄がなく、極めて経済的である。また、活性点(線)の形成には、前述のようにダイヤモンドバイト等による

基板表面の削り取りによっても露出形成させることができ、そのようにして実施することもできる。

図面の簡単な説明

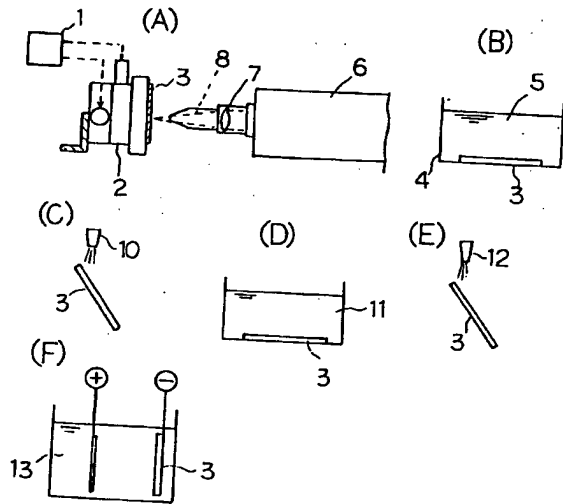
第1図は本発明の一実施例を示す工程図、第2図は本発明の方法を実施した場合の原理図、第3図ないし第6図は本発明における基板と流体との接触の仕方の別の例を示す図、第7図は本発明の他の実施例を示す工程図である。

1…NC装置、2…XYテーブル、3,2.0…基板、4…活性化槽、5…塩化パラジウム溶液、6…レーザ装置、7…凸レンズ、8…レーザ・ビーム、9…析出核、10,12…ノズル、11…化学メッキ液、13…電気メッキ液、14…ニッケルまたは銅、18…超音波発生装置

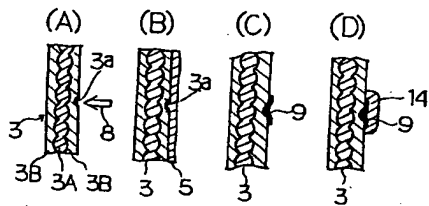
特許出願人 株式会社井上ジャパックス研究所

代理人 弁理士 若田勝一

第 1 図

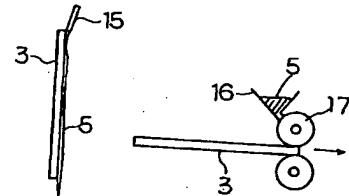


第 2 図

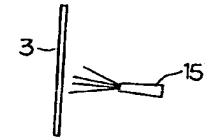


第 3 図

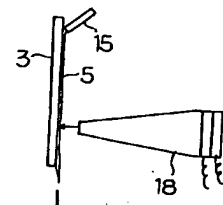
第 5 図



第 4 図



第 6 図



第 7 図

